

# 磁相变状态下铁的同质异能移

郑裕芳

(物理学系)

## 摘 要

本文描述以金属铁作为样品,从室温加热至磁相变温度(即居里温度 $T_c$ )时同质异能移的变化。关于铁的同质异能移在 $T_c$ 附近是否反常?本工作结果与Preston等人所观察到的不同,而与Kobeissi等人一致。研究表明:放射源速度的相当小非线性会使铁的同质异能移在 $T_c$ 附近出现一个虚假的跃变。文中还讨论了高温时二级多普勒移位与温度的关系,表明同质异能移随温度变化主要起因于二级多普勒效应。

## 一、导 言

同质异能移(即穆斯堡尔谱的中心移位)包括着化学移位和二级多普勒移位两部分,它给人们提供关于物质微观结构的重要信息。金属铁的同质异能移与温度的关系是一直令人关注的问题,许多学者对它作了详细的论述并作了实际测量。1962年,Preston等人<sup>(1)</sup>发现金属铁样品被加热至居里温度 $T_c$ 附近时,铁的的同质异能移 $\delta$ 发生近似于0.02mm/sec的突变。随后Preston<sup>(2)</sup>重新进行的测量以及Kovats和Walker<sup>(3)</sup>于1969年的实验都表明同质异能移在 $T_c$ 附近的非连续性存在,只是各人得出的实验值有所不同,其值范围在0.01mm/sec至0.04mm/sec之间。

为了说明铁的同质异能移在居里温度附近的反常现象,一些学者先后提出了许多种解释<sup>(1)(4)(5)</sup>。

但按这些理论计算得到的同质异能移在 $T_c$ 附近的数值都与实验值不符。文献<sup>(6)(7)</sup>中没有一篇能说明铁从铁磁态转变为顺磁态时,其s或d电子数为何应该骤然减少,而且这种电子密度的变化与现在的观点——当铁成为顺磁态时其电子结构难于变化<sup>(8)(9)</sup>不一致。

Kobeissi等人<sup>(10)(11)</sup>不久前所进行的实验结果显示出在 $T_c$ 附近,铁的同质异能移没有不连续性存在。

本文作者采用高度线性、高稳定性和带有真空高温炉的穆斯堡尔谱仪,研究在居里温度 $T_c$ 附近铁的同质异能移的变化,并作出了肯定的答案。

本文1983年4月收到。

## 二、实验装置

本课题研究成败之关键在于：(1)穆斯堡尔谱仪的速度驱动系统是否有高度线性和稳定性。因为铁的穆斯堡尔谱在室温时为六线谱形，随着温度上升，六线谱形收缩，至 $T_c$ 时“崩塌”而成为单线谱。故速度驱动系统的相当小的非线性，或者在测量过程中线性改变都会造成错误的结果。(2)穆斯堡尔炉是否有良好温度精度和高稳定性？尤其是在略低于 $T_c$ 附近，零点几度的温度变化都会使谱形产生很大变化。

美国波士顿大学穆斯堡尔实验室为本工作提供了良好的实验条件。实验装置是一台性能合乎上述要求的带有真空高温炉的等加速穆斯堡尔谱仪。穆斯堡尔真空高温炉是为Kobeissi和Hohenemser<sup>[12]</sup>所描述的高温炉改进型，其真空度为 $10^{-5}$ 托采用铬镍—铝镍(Chromel-Alumel)热电偶进行温度测量，在1000K左右，温度稳定度为 $\pm 0.05$ K/天。图1(a)是温度控制系统的方框图，1(b)是在1小时内自动记录仪所记录的穆斯堡

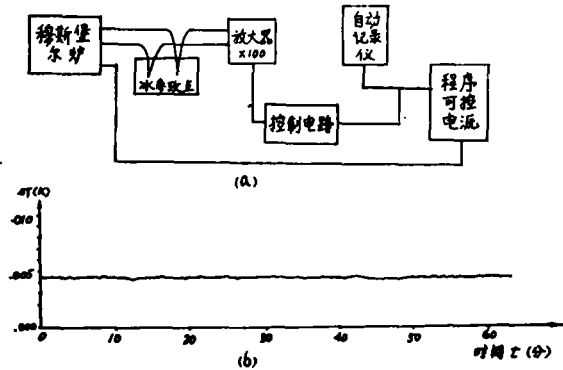


图1 温度控制系统 (a) 方框图 (b)在一小时内自动记录仪所记录的穆斯堡尔炉中温度变化

尔炉中温度变化。吸收体被安放在两片氧化铍板之间以使温度梯度尽可能小。放射源用 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ ，吸收体用 $25\mu\text{m}$ 厚 $\alpha\text{-Fe}$ 箔。穆斯堡尔谱仪速度用激光测速装置校准，所达到的线性优于99.5%。

使用IBM3081计算机系统对实验数据进行处理和谱线拟合。

## 三、实验结果与结论

作者初次得到的同质异能移与温度关系的实验结果与Preston等人的结果类似。在室温直至低于 $T_c$ 几度时基本上为线性变化，但靠近 $T_c$ 则出现约 $0.02\text{mm}/\text{sec}$ 的跃变。图2(a)表示温度为974K至1069K间的实验结果。当仔细对整个实验系统性能进行检查时，发现谱仪驱动系统速度线性较差，采用激光测速装置分析得放射源速度非线性大于4%，大多数情况下非线性为4.6%。

作者将上述状态下测量所得的数据，在计算机拟合计算之后，作了适当修正，以减少放射源速度非线性所产生的影响，得到同质异能移与温度在974K至1069K间的关系曲线，见图2(b)、此时，同质异能移值在 $T_c$ 附近的“跃变”消失了。

在作出努力设法提高速度驱动系统线性，使其非线性小于0.5%之后，重新采用另一 $25\mu\text{m}$ 厚的 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行实验，当穆斯堡尔真空炉从室温逐步升高至1100K时，相应每

个温度条件下的测量，都用迈克尔逊激光测速装置于测量开始前和结束时测定放射源运动速度。一般情况下系统非线性为0.45%。实验所得结果见图3。

由此可见，如果速度驱动系统的线性良好，则当铁的同质异能移 $\delta$ 在温度从室温至1100K范围变化时，没有不连续性存在。

众所周知，同质异能移 $\delta$ 值与温度之关系为

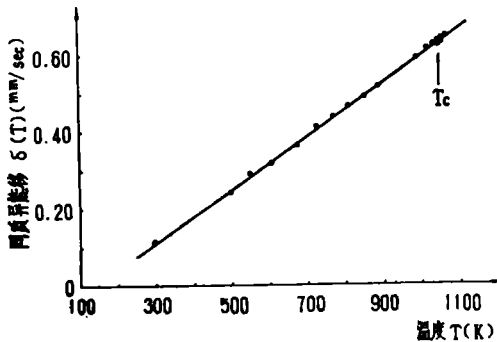


图3 铁的同质异能移随温度的变化 (速度驱动系统非线性为0.45%)

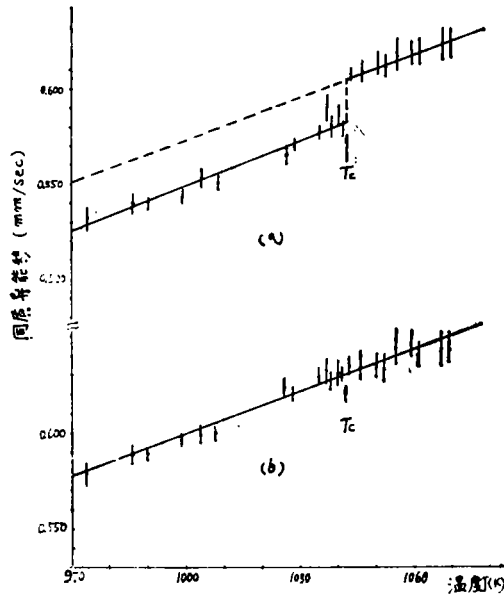


图2 (a)  $974\text{K} \leq T \leq 1069\text{K}$  间同质异能移的变化。(速度驱动系统非线性为4.6%) (b) 对(a)实验值作了放射源速度非线性的修正

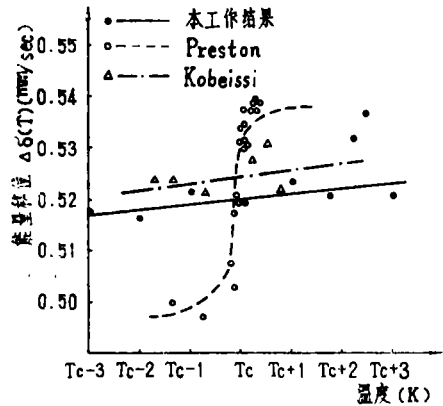


图4 居里温度 $T_c$ 附近能量移位 $\Delta\delta(T)$ 之实验值

$$\delta(T) = \delta_{oh}(T) + \delta_{sOD}(T) \tag{1}$$

式中， $\delta_{oh}(T)$ 是化学移位，依赖于在核处的电子密度， $\delta_{sOD}(T)$ 是二级多普勒移位。

易见，能量移位

$$\Delta\delta(T) = \Delta\delta_{oh}(T) + \Delta\delta_{sOD}(T) \tag{2}$$

式中， $\Delta\delta_{ch}(T) = \delta_{ch}(T) - \delta_{ch}(298)$ ;

$$\Delta\delta_{sOD}(T) = \delta_{sOD}(T) - \delta_{sOD}(298) \tag{3}$$

$\delta_{oh}(298)$ 和 $\delta_{sOD}(298)$ 分别代表在室温(298K)时的化学移位和二级多普勒移位。

表1列出铁的能量移位 $\Delta\delta(T)$ 在温度为 $298\text{K} \leq T \leq 1069\text{K}$ 时的实验值，图4表示

在居里温度 $T_c$ 附近能量移位 $\Delta\delta(T)$ 的实验值。可见本工作所得的结果与Preston不同,而与Kobeissi相近。

在高温情况下,可推导出二级多普勒移位 $\delta_{SD}(T)$ 为<sup>(13)</sup>

$$\delta_{SD}(T) = \left( \frac{3kT}{2mc} \right) \left( 1 + \theta'^2/20T^2 \right) \quad (4)$$

式中,  $\theta' = \theta_0 (1$

$$+ B_0\sigma^2)^{1/2} \quad 0 \leq B_0 \leq 1 \quad (5)$$

$\theta_0$ 是德拜(Debye)温度,  $\sigma$ 是约化磁化强度。

应用式(4), Kobeissi等人<sup>(10)</sup>推导出:

在 $T > \theta'$ 时,  $\Delta\delta_{SD}(T)$ 理论值

$$\Delta\delta_{SD}^{theo}(T) = 7.29 \times 10^{-4}T - 0.2135 \quad (\text{mm/sec}) \quad (6)$$

$\Delta\delta_{SD}(T)$ 之单位是mm/sec, T单位为K。

图5(a)是由公式(6)算得的 $\Delta\delta_{SD}(T)$ 的理论值,图5(b)是本工作实验所得的能量移位 $\Delta\delta(T)$ 与温度关系曲线。

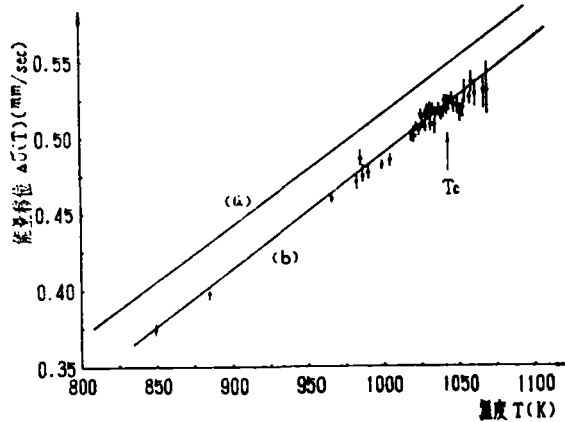


图5 在高温时铁的能量移位与温度关系

(a)  $\Delta\delta_{SD}(T)$ 的理论曲线

(b) 实验所得的能量移位 $\Delta\delta(T)$ 与温度关系曲线

表1 铁在 $298\text{K} \leq T \leq 1069\text{K}$ 之能量移位实验值。(表右部列出Kobeissi以及Preston等人所得实验结果以作比较)

温度 T(K)	本工作结果 $\Delta\delta(T)$ (mm/sec)	温度 T(K)	Kobeissi的结果 $\Delta\delta(T)$ (mm/sec)	温度 T(K)	Preston的结果(注) $\Delta\delta(T)$ (mm/sec)
298.0	0	293.0	0	293.0	0
491.0	0.125(5)				
547.0	0.174(5)				
600.0	0.202(5)				
671.0	0.247(6)				
		684.9	0.271(7)	717.6	0.285
724.0	0.287(4)				
769.0	0.318(4)				
807.50	0.346(4)			816.0	0.363
		820.77	0.367(7)		
849.00	0.373(2)	867.52	0.401(7)		

884.00	0.399(5)			912.5	0.429
		947.77	0.455(7)		
965.48	0.460(3)				
		978.40	0.475(7)		
982.75	0.471(5)				
986.00	0.475(3)	986.90	0.486(7)		
		994.40	0.489(7)		
999.00	0.481(2)				
		1000.15	0.494(7)		
1004.00	0.485(5)				
		1010.15	0.500(5)		
		1016.73	0.496(5)		
1019.25	0.500(2)			1019.0	0.511
		1020.15	0.509(5)		
1021.00	0.503(7)				
1021.80	0.506(4)				
1023.58	0.504(3)				
1024.55	0.511(4)				
1029.83	0.516(3)				
1031.33	0.517(3)	1031.15	0.516(5)		
1035.00	0.515(3)				
1036.20	0.517(3)				
1038.00	0.514(5)	1038.15	0.516(5)		
		1038.55	0.522(7)		
1039.03	0.518(3)	1038.95	0.519(7)		
				1039.4	0.523
1040.00	0.517(6)				
1041.00	0.522(5)	1041.15	0.524(5)		
		1041.55	0.524(5)		
1042.00	0.520(3)	1042.15	0.522(5)	1042.1	0.524
1043.00	0.524(4)	1043.10	0.528(5)		
		1043.40	0.531(5)	1043.4	0.520
1043.75	0.521(3)	1043.65	0.522(5)		
1045.00	0.521(7)				
1046.00	0.521(6)			1046.1	0.535
		1048.15	0.525(3)		
1050.00	0.520(6)				
		1053.00	0.527(3)		
1055.00	0.530(9)			1054.6	0.549
1057.50	0.526(3)				
1059.00	0.535(7)	1059.15	0.532(3)		

		1060.27	0.534(3)		
1061.00	0.527(7)				
		1066.15	0.536(3)		
1067.00	0.530(9)				
1069.00	0.530(7)				
		1073.15	0.545(3)		
		1079.89	0.552(3)		
				1084.6	0.566
		1096.90	0.563(3)		
				1104.7	0.580

注: Preston的实验平均误差为0.003mm/sec.

从图2(b)得到的同质异能移 $\delta(T)$ 曲线的斜率为 $(7.44 \pm 0.30) \times 10^{-4}(\text{mm/s})/\text{K}$ ,从图5(b)得到的能量移位 $\Delta\delta(T)$ 曲线斜率为 $(7.18 \pm 0.15) \times 10^{-4}(\text{mm/sec})/\text{K}$ 。这与公式(7)所得的二级多普勒移位 $\Delta\delta_{\text{Dop}}(T)$ 曲线的斜率 $7.29 \times 10^{-4}(\text{mm/s})/\text{K}$ 是十分靠近的。注意到公式(1)和公式(2)所表征的关系,我们以可说,在实验所能达到的精度内,化学移位在总的同质异能移随温度变化关系中所起的贡献远比二级多普勒移位小,铁从铁磁态转变为顺磁态时,在核处的s电子或d电子密度基本上没有变化。

仔细地研究Preston等人在1962年所采用的实验装置,发现他们当时使用一种车床(lathe)来驱动放射源运动,其速度线性是较差的。1967年Preston的实验,1969年Kovats和Walker的实验都是采用一种称为“扬声器(Loudspeaker)”系统,这样的实验装置,其系统线性也较差。这在一定程度上可说明为何Preston等人得到一个“异常”的结果。

综上所述,可以得到如下结论:

(1)铁的同质异能移在 $T_c$ 附近出现的“异常”并非一种物理现象,而是由于放射源速度驱动系统非线性所造成的。设法改善系统之线性,“异常”现象就消失了。

(2)在高温时,铁的同质异能移随温度变化主要起因于二级多普勒效应,铁从铁磁态转变为顺磁态时,核处的电子密度基本上不变。

**感谢:** 本工作是在美国波士顿大学穆斯堡尔实验室中进行的。作者得到B.Kolk教授的指导和有益的讨论,得到D.B.Hall和J.T. Lumetta先生的协助,在此表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, *Phys. Rev.*, 128 (1962), 2207.
- [2] R. S. Preston, *Phys. Rev. Lett.*, 19 (1967), 75.
- [3] T. A. Kovats, and J. C. Walker, *Phys. Rev.*, 181 (1969), 610.
- [4] D. N. Pipkorn et al., *Phys. Rev.*, 135A(1964), 1604.
- [5] S. Alexander, and D. Treves, *Phys. Lett.*, 20 (1966), 134.
- [6] R. Ingalls, *Phys. Rev.*, 155(1967), 157.

- [7] R. C. Maglic, in *Magnetism and Magnetic Materials, 1972 Conference* ( New York), American Institute of Physics, New York, P.56.
- [8] J. W. Lynn, *Phys. Rev., B* 11 (1975), 2624.
- [9] V. Lorenman, J. L. Murray and R. E. Prange, *Phys. Rev., B*16 (1977), 4034; *ibid B*16 (1977), 4048; *B*16 (1977), 4058.
- [10] M. A. Kobeissi, L. Chow, and C. Hohenemser, *Hyper. Inter.*, 4(1978), 485.
- [11] M. A. Kobeissi, *Phys. Rev., B*24 (1981), 2380.
- [12] M. A. Kobeissi, and C. Hohenemser, *Rev. Sci. Instrum.*, 49(1978), 133.
- [13] G. K. Wertheim, D. N. Buchanan, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev., B*2(1970), 1392.

## Isomer Shift near Magnetic Transitions in Iron

Zheng Yufang

### Abstract

The isomer shifts in metallic iron as the specimen is heated from room temperature to the magnetic transitions temperature ( Curie temperature  $T_c$  ) are described. In particular the isomer shift anomaly at the Curie temperature of iron is studied. The results disagree with the observations of Preston near  $T_c$ , but agree with Kobeissi's work. These results indicate that relatively small non-linearities of the source velocity drive system may cause an apparent jump in the isomer shift near  $T_c$ . We have also investigated the second-order Doppler shift variation with temperature at high temperature. Our results indicate that the main contribution to the temperature dependence of isomer shift arises from the second-order Doppler effect.